

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-241209

(43) 公開日 平成9年(1997)9月16日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C07C 57/055		2115-4H	C07C 57/055	A
B01J 23/88			B01J 23/88	Z
// C07B 61/00	300		C07B 61/00	300

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全9頁)

(21) 出願番号	特願平8-48562	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)3月6日	(72) 発明者	川尻 達也 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
		(72) 発明者	谷本 道雄 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
		(72) 発明者	中村 大介 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内

(54) 【発明の名称】 アクリル酸の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 アクロレインまたはその含有ガスを分子状酸素で気相酸化する際にホットスポット部の発生またはホットスポット部での蓄熱を抑制しアクリル酸を高収率で製造する方法を提供する。

【解決手段】 一般式： $MoaVbWcAdBeCfDgOh$ (AはSb又はSn、BはCu又はFe、CはMg、Ca、Sr、又はBaの、DはTi、Zr又はCe、a~hは原子数を表し、 $a=12$ の時 $2 \leq b \leq 14$ 、 $0 \leq c \leq 12$ 、 $0 \leq d \leq 5$ 、 $0 < e \leq 6$ 、 $0 \leq f \leq 3$ 、 $0 \leq g \leq 10$ 、hは各元素の酸化状態によって定まる数である) の複合酸化物であって相異なる体積の複数種の触媒を、各反応管内の触媒層を管軸方向に2層以上に分割した複数個の反応帯に、各反応帯内の触媒の体積が原料ガス入口側から出口側に向かって順次小さくなるよう充填する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固定床多管型反応器を用いてアクロレインまたはアクロレイン含有ガスを分子状酸素ガスまたは分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化してアクリル酸を製造する方法において、

下記一般式：

$$M o a V b W c A d B e C f D g O h$$

（式中、Mo はモリブデン、V はバナジウム、W はタングステン、A はアンチモンおよびスズから選ばれた少なくとも一種の元素、B は銅および鉄から選ばれた少なくとも一種の元素、C はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムから選ばれた少なくとも一種の元素、D はチタン、ジルコニウムおよびセリウムから選ばれた少なくとも一種の元素、そして O は酸素であり、a、b、c、d、e、f、g および h は、それぞれ、Mo、V、W、A、B、C、D および O の原子数を表し、 $a=12$ の時、 $2 \leq b \leq 14$ 、 $0 \leq c \leq 12$ 、 $0 \leq d \leq 5$ 、 $0 < e \leq 6$ 、 $0 \leq f \leq 3$ 、そして $0 \leq g \leq 10$ であり、h は各々の元素の酸化状態によって定まる数値をとる。）で表される複合酸化物であって、相異なる体積を有する複数種の触媒を、各反応管内の触媒層を管軸方向に 2 層以上に分割して設けた複数個の反応帯に、各反応帯内の触媒の体積が原料ガス入口側から出口側に向かって順次小さくなるように、充填することを特徴とするアクリル酸の製造方法。

（2） 一つの反応帯に充填された触媒の体積とそれに隣接する反応帯に充填された触媒の体積との比が $1/2 \sim 2/1$ の範囲にある請求項 1 記載のアクリル酸の製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固定床多管型反応器を用いてアクロレインまたはアクロレイン含有ガスを分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化してアクリル酸を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 アクロレインを接触気相酸化してアクリル酸を製造する方法あるいは触媒については、多くの提案がなされており、例えば特公昭 44-26287 号公報、特開昭 47-8360 号公報、特公昭 53-43917 号公報、特開平 3-218334 号公報などが挙げられる。これらの触媒のうちには、アクリル酸の収率が工業的見地からしてかなりの水準に達しているものもあり、実際にプロピレンの直接酸化法によるアクリル酸製造プロセスにおいて使用されているものもある。しかしながら、これらの触媒を用いてアクリル酸を工業的に製造するには種々の問題が生じる。問題の一つは、触媒層における高温部（以下、ホットスポット部という。）の発生である。工業的には、目的生成物であるアクリル酸の生産性を上げることが要求されるが、そのためには一

般的に原料アクロレインの濃度を高めたり、あるいは空間速度を高める方法がとられる。特に原料濃度を高める方法は、設備投資あるいは電力代などの用益費の面から有利であるが、反応熱の発生が大きくなり触媒層にホットスポット部が発生して過度の酸化反応が生じ、触媒性能の熱的劣化を生じたり、最悪の場合には暴走反応を引き起こすこともある。このため、ホットスポット部の温度を低く抑えるためのいくつかの提案がなされている。例えば、特公昭 53-30688 号公報では、原料ガス入口側の触媒を不活性物質で希釈する例が示されており、特公平 7-10802 号公報では、原料ガス入口側から出口側に向けて触媒活性物質の担持率を順次大きくする方法が提案されている。しかしながら、触媒を不活性物質で希釈する方法では、希釈用の不活性物質と触媒を均一に混合するために非常な努力を要し、また必ずしも均一に混合した状態で反応管に充填できないため満足のいく方法とはいえない。一方、触媒活性物質の担持率を制御する方法では触媒の製造が煩雑になるばかりでなく触媒充填時にも充填順序を間違えないよう必要以上の注意がいるなどの問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来技術の問題点を解決して、アクロレインまたはアクロレイン含有ガスを分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化してアクリル酸を効率よく製造する方法を提供しようとするものである。

【0004】 すなわち、本発明の目的は、アクロレインまたはアクロレイン含有ガスを分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化してアクリル酸を製造する際に、高負荷反応条件下においてもホットスポット部の発生またはホットスポット部における蓄熱を抑制し、アクリル酸を高い生産性をもって製造可能とするとともに、触媒寿命も改善されたアクリル酸の製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 従来、本発明が取り扱おうとする接触気相酸化のような発熱反応においては、使用する触媒の寸法を大きくすると触媒間の伝熱が妨げられるため、かえってホットスポット部の温度が高くなると考えられていた。しかしながら、本発明者らは、触媒の寸法を大きくしてその体積を大きくするとむしろホットスポット部の温度が低下すること、また体積の異なる複数種の触媒を反応管の軸方向に複数個に分割された反応帯に原料ガス入口側より出口側に向かって体積が順次小さくなるように配置する、すなわち原料ガス入口に最も大きな体積を有する触媒を充填した反応帯を設け、一方原料ガス出口には最も小さな体積を有する触媒を充填した反応帯を設け、その間の反応帯は、原料ガス入口から出口側に向かって、順次より小さな体積を有する触媒を充填した反応帯とすることにより反応が安全かつ効率

的に行われ、触媒の寿命を損なうことなく生産性の向上が達成できることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、固定床多管型反応器を用いてアクロレインまたはアクロレイン含有のガスを分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化してアクリル酸を製造する方法において、下記一般式：

$$Mo a V b W c A d B e C f D g O h$$

(式中、Moはモリブデン、Vはバナジウム、Wはタングステン、Aはアンチモンおよびスズから選ばれた少なくとも一種の元素、Bは銅および鉄から選ばれた少なくとも一種の元素、Cはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムから選ばれた少なくとも一種の元素、Dはチタン、ジルコニウムおよびセリウムから選ばれた少なくとも一種の元素、そしてOは酸素であり、a、b、c、d、e、f、gおよびhは、それぞれ、Mo、V、W、A、B、C、DおよびOの原子数を表し、 $a=12$ の時、 $2 \leq b \leq 14$ 、 $0 \leq c \leq 12$ 、 $0 \leq d \leq 5$ 、 $0 < e \leq 6$ 、 $0 \leq f \leq 3$ 、そして $0 \leq g \leq 10$ であり、hは各々の元素の酸化状態によって定まる数値をとる。)で表される複合酸化物であって、相異なる体積を有する複数種の触媒を、各反応管内の触媒層を管軸方向に2層以上に分割して設けた複数個の反応帯に、各反応帯内の触媒の体積が原料ガス入口側から出口側に向かって順次小さくなるように、充填することを特徴とするアクリル酸の製造方法である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明で使用する出発原料は、アクロレインまたはアクロレイン含有ガスである。このアクロレインまたはアクロレイン含有ガスとしては、プロピレンを接触気相酸化することによって得られるアクロレイン含有の生成ガスをそのまま、あるいはアクロレインを分離し、必要に応じて、酸素、水蒸気その他のガスを添加して用いることもできる。

【0008】本発明で使用する酸化触媒は、前記一般式により表されるモリブデンおよびバナジウムを必須成分とする複合酸化物であり、モリブデン(Mo)、バナジウム(V)、タングステン(W)、アンチモンおよびスズから選ばれた少なくとも一種の元素(A)、銅および鉄から選ばれた少なくとも一種の元素(B)、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムから選ばれた少なくとも一種の元素(C)、チタン、ジルコニウムおよびセリウムから選ばれた少なくとも一種の元素(D)および酸素の原子数を示す、a、b、c、d、e、fおよびgが、 $a=12$ の時、 $2 \leq b \leq 14$ 、 $0 \leq c \leq 12$ 、 $0 \leq d \leq 5$ 、 $0 < e \leq 6$ 、 $0 \leq f \leq 3$ 、そして $0 \leq g \leq 10$ 、好ましくは $3 \leq b \leq 10$ 、 $0 \leq c \leq 10$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $0.1 \leq e \leq 5$ 、 $0 \leq f \leq 2.5$ 、そして $0 \leq g \leq 8$ (hは各々の元素の酸化状態によって定まる数値をとる。)の範囲にあるものである。

【0009】上記酸化触媒はこの種の触媒の調製に一般に用いられている各種方法によって調製することができる。触媒の調製に用いる出発原料には特に制限はなく、一般に使用される各金属元素のアンモニウム塩、硝酸塩、硫酸塩、水酸化物、酸化物などが用いられ、複数の金属元素を含む化合物を用いてもよい。また、上記触媒活性成分を不活性な担体に担持してもよく、使用可能な担体の具体例としては、 α -アルミナ、シリコンカーバイド、シリカ、軽石、酸化ジルコニア、酸化チタン、シリカアルミナなどを挙げることができる。触媒調製時の熱処理温度(いわゆる焼成温度)については、特段の規定はなく、各反応帯に充填する触媒の熱処理温度は同一でも異なってもよい。しかし、本発明においては、原料ガス入口側の反応帯に充填する触媒として、それに隣接する原料ガス出口側の反応帯に充填する触媒に比べて、 $5 \sim 30^\circ\text{C}$ 、好ましくは $10 \sim 20^\circ\text{C}$ だけ高い温度で熱処理した触媒を用いると、ホットスポット部の発生もしくはホットスポット部の蓄熱をより効果的に抑制できて好適である。

【0010】上記酸化触媒の形状については特に制限はなく、球状、円柱状(ペレット状)、リング状、不定形などのいずれの形状でもよい。もちろん、球状の場合、真球である必要はなく実質的に球状であればよい。円柱状あるいはリング状についても同様である。酸化触媒の寸法(大きさ)については、充填する反応管の内径

(D)に対する触媒の粒径(d)の比率 D/d が $2/1 \sim 15/1$ 、特に $2.5/1 \sim 10/1$ になるよう選択するのが望ましい。ここで、触媒の粒径とは、球状の触媒の場合はその直径を、円柱もしくはリング状のものはその円柱部の直径を、その他の形状の場合は、触媒の任意の二端の距離の中で最長のものをさすものとする。なお、円柱状あるいはリング状の触媒の場合、その粒長は、粒長と粒径との比、すなわち粒長/粒径が $0.3/1 \sim 3/1$ の範囲から適宜選択するのが、触媒の製造上あるいは使用上の理由から好ましい。使用する反応管の内径は、 $10 \sim 50\text{mm}$ 、特に $15 \sim 40\text{mm}$ の範囲にあるのが望ましい。上記範囲内の比率 D/d を有するような粒径の大きな触媒を用いると触媒層の圧力損失が低下し、原料ガスを反応器に導入するに要するエネルギーなどを低減することができる。

【0011】本発明においては、固定床多管型反応器を使用し、各反応管内の触媒層、すなわち触媒充填部にその管軸方向に複数個の反応帯を設ける。反応帯の数は、その効果を最大にするよう適宜決定されるが、反応帯の数が多すぎると触媒充填作業が煩雑となるなどの新たな問題が発生するので工業的には $2 \sim 6$ 程度が望ましい。

【0012】本発明においては、前記一般式で表される複合酸化物であって、相異なる体積を有する複数種の酸化触媒を用意し、これら触媒を複数個の反応帯に、各反応帯内の触媒の体積が原料ガス入口側から出口側に向か

って順次小さくなるように、充填する。すなわち、原料ガス入口に最も大きな体積を有する触媒を充填した反応帯を、一方原料ガス出口には最も小さな体積を有する触媒を充填した反応帯を設け、その間の反応帯は、原料ガス入口から出口側に向かって、順次より小さな体積を有する触媒を充填した反応帯とすることが重要である。

【0013】本発明にいう体積とは、同一反応帯に充填される触媒（粒）の平均値であり、便宜上、同一反応帯に充填する触媒（粒）から任意に選ばれた10個の触媒の体積の平均値とすることができる。触媒がリング状の
10 ような中空部分を含む形状の場合には、その最外郭の形状が占める体積をもって本発明にいう体積とする。その他の球状または円柱状の触媒の場合、その体積は通常の計算法によって求めることができる。また、本発明にいう体積とは、前記触媒成分を一定の形状にした成型触媒の場合には、その成型触媒の体積であり、また触媒成分を担体上に担持した担持触媒の場合には、その担体を含めた担持触媒の体積を意味する。

【0014】なお、本発明において、同一反応帯に充填する触媒としては、実質的に同一な体積を有する触媒を
20 充填するのが望ましい。したがって、実質的に同一な体積を有する触媒を使用する場合には、その触媒（粒）の一つの体積をもって、本発明にいう体積もしくは平均体積とすることができる。

【0015】さらに、本発明においては、一つの反応帯に充填された触媒の体積とそれに隣接する反応帯に充填された触媒の体積との比が1.2/1～2.7/1、好ましくは1.5/1～2.4/1の範囲となるように調整することがホットスポット部における蓄熱の防止のためにも、反応を効果的に行うにも望ましい。上記体積比が
30 1.2/1より小さいと、相異なる体積を有する複数種の触媒を用いる効果が十分に得られず、反応帯の数を多くすることが必要となり、大きさの異なる多くの触媒を準備したり、触媒の充填に多大の労力を要するようになる。一方、体積比が2.7/1より大きい場合にも同様に相異なる体積を有する複数種の触媒を用いる効果が十分に得られず、ガス入口側の触媒層長が著しく長くなったり、出口側の触媒が小粒となるため触媒層での圧力損失が大きくなるなどの不都合が生じる。

【0016】反応管内の管軸方向に複数個設けられる各
40 反応帯の長さは、上記のようにして選ばれた触媒がその効果を最大に発揮するように適宜決定すればよい。通常、反応ガス入口側に充填される最大体積を有する触媒の反応帯の長さは、全触媒層長の10～80%であり、好ましくは15～70%である。

【0017】本発明において、複数個の反応帯に充填される複数種の触媒の組成は、同一でも、異なっている
50 もよい。異なった組成の組み合わせであっても、体積の異なる触媒を複数種用いることによって、ホットスポット部の温度は抑制され本発明の効果をj得ることができる。

ただし、同一の反応帯に充填する触媒は同一組成のものを用いるのが触媒活性の均一化、作業性などを考慮すると好ましい。したがって、同一反応帯には同一組成および実質的に同一な体積を有する触媒を充填するのが好ましい。

【0018】本発明において、各反応帯に充填する触媒は、触媒成分を一定の形状にした成型触媒であっても、触媒成分を一定の形状を有する任意の不活性な担体上に担持させた担持触媒でも、あるいはこれら成型触媒と担持触媒との組み合わせであってもよい。また、各反応帯に充填する触媒の形状は同一でも、あるいは異なっている
10 もよいが、通常、同一反応帯には同一形状の成型触媒および/または担持触媒を充填するのが好ましい。

【0019】担持型触媒の場合、各反応帯に充填される触媒の担体に対する触媒成分の割合は、同一でも、あるいは異なっている
20 もよいが、通常、同一な担持率の触媒を用いるほうが触媒製造の上からは簡便であり、また触媒寿命の面からも有利である。

【0020】

【発明の効果】前記一般式で表される複合酸化物からなり、体積の異なる複数種の触媒を、原料ガス入口側から出口側に向かって体積がより小さくなるように複数個の反応帯に充填することによって、ホットスポット部の発生もしくはホットスポット部における蓄熱を抑制することが可能となり、目的生成物質であるアクリル酸の収率を損なうことなく、高収率で反応を長期に継続することができる。

【0021】また、前記D/dが2/1～1.5/1の範囲にある粒径の大きい触媒を効果的に用いることによって、従来の希釈方法やその他の方法に比べ触媒層の圧力損失を低下させることができるので、送風機の電力費の低下など省エネルギー化を達成することこともできる。

【0022】さらに、ホットスポット部の触媒層温度が抑制され反応が触媒層全体でより均一に行われるため、局所的な触媒劣化や損傷がなくなり、触媒寿命が延長されるなどの効果も得ることができる。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0024】なお、アクロレイン反応率（モル%）およびアクリル酸収率（モル%）は次の式によって求めた。

【0025】アクロレイン反応率（モル%）＝（反応したアクロレインのモル数÷供給したアクロレインのモル数）×100

アクリル酸の収率（モル%）＝（生成したアクリル酸のモル数÷供給したアクロレインのモル数）×100

実施例1

水3000mlを加熱攪拌しながら、この中にパラモリブデン酸アンモニウム1014gおよびメタバナジン酸アンモニウム224gを溶解した。別に、水6000ml

1 を加熱攪拌しながら、この中に硝酸銅 2 3 1 g、パラ
 タングステン酸アンモニウム 3 2 3 g および硝酸ストロ
 ンチウム 2 0 g を溶解した。得られた 2 つの水溶液を混
 合し十分加熱攪拌した後 1 2 0 °C で乾燥させた。得られ
 た乾燥固形物を約 1 0 0 メッシュに粉碎した後、打錠成
 型機にて外直径 1 0 mm、内直径 2 mm、高さ 1 0 mm
 および外直径 5 mm、内直径 2 mm、高さ 5 mm のリン
 グ状に成型した後、4 0 0 °C にて 6 時間空気流通下で熱
 処理して触媒を得た。これらの触媒を、それぞれ、触媒
 1 (外径 1 0 mm)、触媒 2 (外径 5 mm) とする。こ
 の触媒の酸素を除く金属元素組成は次のとおりであつ
 た。

【 0 0 2 6 】 $\text{Mo}_{12}\text{V}_4\text{W}_{2.5}\text{Cu}_2\text{Sr}_{0.2}$

これらの触媒を、熔融硝酸塩浴にて加熱された内径 2 5
 mm のステンレス製反応管に反応ガス入口側から順に触
 媒 1 の層長 1 0 0 0 mm、触媒 2 の層長 2 0 0 0 mm と
 なるように充填し、下記の組成の反応ガスを、空間速度
 (SV) 2 0 0 0 Hr^{-1} で導入し反応させた。

【 0 0 2 7 】

アクロレイン 8 容量%

酸素 1 0 容量%

水蒸気 4 4 容量%

窒素等の不活性ガス 4 0 容量%

反応は暴走などの異常反応もなく開始され、安定して推

移した。

【 0 0 2 8 】 この反応に用いた 2 種類の触媒の形状、体
 積および体積比を表 1 に、また反応結果を表 2 に示し
 た。なお、反応時間に応じて硝酸塩浴温度を変更した。

【 0 0 2 9 】 実施例 2

水 3 0 0 0 ml を加熱攪拌しながら、この中にパラモリ
 ブデン酸アンモニウム 1 0 1 4 g およびメタバナジン酸
 アンモニウム 2 2 4 g を溶解した。別に、水 6 0 0 0 ml
 を加熱攪拌しながら、この中に硝酸銅 2 3 1 g、パラ
 タングステン酸アンモニウム 3 2 3 g および硝酸ストロ
 ンチウム 2 0 g を溶解した。得られた 2 つの水溶液を混
 合し湯浴上の磁性蒸発器に入れ、 α -アルミナからなり
 表面積 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の平均直径 8 mm の球状担体 2 5
 0 0 g と共に攪拌させながら蒸発乾固させ触媒成分を担
 体に付着させた後、4 0 0 °C にて 6 時間空気流通下で熱
 処理して触媒 3 を得た。次に、担体を直径 5 mm の球状
 のものに変えた以外は同様にして、触媒 4 を得た。

【 0 0 3 0 】 実施例 1 において、触媒 1 および 2 の代わ
 りに上記触媒 3 および 4 を用いた以外は同様にして酸化
 反応を行った。この反応に用いた 2 種類の触媒の形状、
 体積および体積比を表 1 に、また反応結果を表 2 に示し
 た。

【 0 0 3 1 】

【表 1】

実施例	触媒種	形状	体積 (mm ³)	体積比
1	触媒 1	リング状	7 8 5 . 4	8 . 0 / 1
	触媒 2	リング状	9 8 . 2	—
2	触媒 3	球状	2 6 8 . 1	4 . 1 / 1
	触媒 4	球状	6 5 . 5	—
3	触媒 5	リング状	1 6 9 . 7	1 . 7 / 1
	触媒 6	リング状	9 8 . 2	—
4	触媒 7	リング状	1 3 5 7 . 2	3 . 4 / 1
	触媒 8	リング状	4 0 2 . 1	4 . 1 / 1
	触媒 9	リング状	9 8 . 2	—
5	触媒 1 0	球状	5 2 3 . 6	2 3 . 3 / 1
	触媒 1 1	球状	2 2 . 5	—

体積比：下段の反応帯中の触媒に対する体積比

【 0 0 3 2 】

【表 2】

実施例	反応時間 (時間)	塩浴温度 (℃)	触媒層最高温度 (℃)			アクロレイン 反応率 (モル%)	アクリル酸 収率 (モル%)
			1層目	2層目	3層目		
1	初期	250	308	305	—	99.3	94.0
	2000	252	307	305	—	99.4	94.1
	8000	255	311	309	—	99.5	94.0
2	初期	245	310	298	—	99.4	94.0
	2000	246	308	300	—	99.3	93.9
	8000	249	311	302	—	99.5	94.2

【 0 0 3 3 】 なお、触媒層最高温度は反応ガス入口側から各々の反応帯を、順に 1 層目、2 層目、3 層目とする。以下、表 2、表 3 も同様である。

【 0 0 3 4 】 比較例 1

実施例 1 において、触媒として触媒 1 のみを触媒層長 3 0 0 0 mm で充填した以外は実施例 1 と同様にして反応

を行った。反応初期から塩浴温度が高く、アクリル酸収率は低水準であった。また、アクロレイン反応率を一定に保つため塩浴温度を上昇させたが、この塩浴温度の時間的な上昇も早かった。反応結果を表 3 に示した。

【 0 0 3 5 】 比較例 2

実施例 1 において、触媒として触媒 2 のみを触媒層長 3